

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-237968

(43) 公開日 平成4年(1992)8月26日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| H 0 1 M 10/40             | Z    | 8939-4K |     |        |
| 4/02                      | D    | 8939-4K |     |        |
| 4/58                      |      | 8222-4K |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-5039

(22) 出願日 平成3年(1991)1月21日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 美藤 靖彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 村井 祐之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 伊藤 修二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

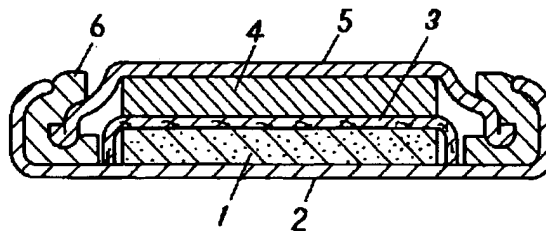
【目的】 本発明は自己放電特性の優れた4.0V級の非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 図3において、(化4)に示す化学式で表わされる複合酸化物を活性物質とする正極1と、負極4にはリチウム金属を用い、あらかじめアルカリ水溶液に浸漬し、乾燥したセパレータ3を用いる。

【化4】



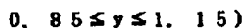
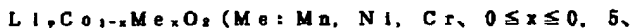
【効果】 セパレータのアルカリ処理により、溶媒分解生成物が原因と考えられる電池性能の低下を軽減し、自己放電特性の優れた非水電解液二次電池を得ることができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム、リチウム合金またはリチウム化合物を負極、(化1)に示す化学式で表わされる複合酸化物を正極、リチウム塩を含む非水電解\*



【請求項2】セバレータ材料がポリオレフィンである請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水電解液二次電池に関し、特にセバレータを改良した非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム、リチウム合金またはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は高電圧で高エネルギー密度となることが期待され、多くの研究が行なわれている。

【0003】特にこれら電池の正極活物質として(化2)に示す化学式の物質がよく検討されている。

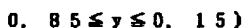
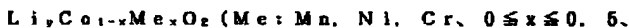
【0004】

【化2】



【0005】これらの正極活物質はLiに対する電位が3V程度であるが、最近(化3)と(化4)に示す化学式の物質がLiに対して4V以上の高い電位を示す正極活物質として注目されている。

※



【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記の正極活物質を用いることにより放電容量が大きくサイクル特性の優れた非水電解液二次電池を実現できるが、充電電圧が4Vを越えるため、充電後の電池の自己放電特性が不充分であるという問題があった。非水電解液二次電池の自己放電については電池内部の微量水分や電解液溶媒の分解が原因となり、電池内部抵抗の増大や充放電容量の低下という問題を引き起こす。特に電池電圧が高くなるほどこれらの現象は顕著になり、また、高温保存時においてより著しいものとなる。

【0013】すなわち、4V級のリチウム二次電池においては、充電時により高い電圧となるため、電解液溶媒の分解および電極活物質材料と電解液との反応性など電気化学的な活性が高い状態にさらされる。したがって、セバレータを始めとする従来の構成材料をただちに4V級のリチウム二次電池に適用できない恐れがある。

【0014】このように検討する必要がある従来の構成材料の1つにセバレータがあると考えた。セバレータは非水電解液二次電池の場合、水分を含まず有機溶媒に侵されず、さらに、電池使用時に必要な電気特性を満足

2

液、およびあらかじめアルカリ水溶液に浸漬し、乾燥したセバレータを有する非水電解液二次電池。

【化1】



10 【0007】

【化4】



【0008】すなわち、電池の高エネルギー密度を得る手段として容量の増加とともに電池電圧を高める努力がなされている。

【0009】このうち、(化4)に示す化学式の物質は、その放電容量が大きく、優れたサイクル特性を有する可能性があることから正極活物質として有望と考えられている。

20 【0010】さらに、二次電池として重要な必要特性の1つであるサイクル特性を向上するため、(化4)に示す化学式の物質を骨格とする(化5)に示す化学式の物質を正極活物質として用いる改良がなされ、充放電サイクル特性の一層の向上が図られている。

【0011】

【化5】

30 し、安価であることが求められる。これらの要求事項を備えたものとして主にポリオレフィン系樹脂が用いられている。

【0015】このようにセバレータ材料に関してもリチウム二次電池の性能向上に寄与する努力がなされ、公称電圧3Vを示すリチウム二次電池における自己放電性能は非常に優れたものとなっている。しかし、本発明で取り扱う4V級のリチウム二次電池においては、その特性改良の余地があると考えられる。

40 【0016】電池内部へ持ち込まれる水分については、電解液の蒸留処理を始めとする精製および正極活物質の乾燥処理などにより、電池内部への水分の持込みを抑える努力がなされている。しかし、充放電を繰り返す必要がある二次電池の場合、特に、充電電圧が4Vを越える場合には、これら水分の除去だけでは良好な自己放電特性を得ることができない。

【0017】正極活物質と電解液溶媒との反応やこの反応により生成した物質と負極リチウムとの反応が起こりやすくなり、電池の性能低下が生じると考えられる。

50 【0018】本発明はこのような課題を解決するもので、自己放電特性を向上した非水電解液二次電池を提供

3

することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決するため本発明の非水電解液二次電池は、リチウム、リチウム合金またはリチウム化合物を負極（化5）に示す化学式で表わされる複合酸化物を活性物質とする正極、リチウム塩を含む非水電解液およびあらかじめアルカリ水溶液に浸漬し、乾燥したセパレータを有し、また前記セパレータ材料にポリオレフィン系樹脂を用いるものである。

【0020】

【作用】 この構成により本発明の非水電解液二次電池は、非水電解液二次電池内部におけるセパレータのアルカリ処理の働きは明確ではないが、その作用としては、有機電解液の分解の抑制や分解生成物との反応などを挙げることができる。この結果、溶媒分解生成物が原因と考えられる電池性能の低下を軽減できるものと思われる。

【0021】

【実施例】 以下本発明の実施例の非水電解液二次電池について図面を基にして説明する。

【0022】（実施例1）電池の製造を次のようにして行なう。正極活性物質として（化6）に示す化学式の物質100gに導電剤としてアセチレンブラック3.0gを混合した。

【0023】

【化6】



【0024】 この混合物を80℃で10時間乾燥し、その後、結着剤としてのポリ4弗化エチレン樹脂4.0gを混合して正極合剤とした。正極合剤0.1グラムを直径17.5mmに1トン/cm<sup>2</sup>でプレス成型して、正極とした。図3において成型した正極1をケース2に置く。

【0025】 次に、セパレータとして多孔性ポリプロピレンフィルムをあらかじめ、アルカリ金属水酸化物として水酸化リチウムの0.2モル/l濃度の水溶液中に30℃にて1時間、浸漬した。その後取り出し、イオン交換水にて充分に水洗し80℃にて10時間乾燥させた。\*

4

【0026】 このようにして得られたセパレータ3を正極1の上に置いた。負極として直径17.5mm厚さ0.3mmのリチウム板4を、ポリプロピレン製ガスケット6を付けた封口板5に圧着した。非水電解液として、1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、これをセパレータ3および負極4上加えた。その後電池を封口した。上記のようにして得られた電池をAとする。

【0027】 同様の方法により水酸化カリウム水溶液に浸漬、乾燥したセパレータを用いた電池をB、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬、乾燥したセパレータを用いた電池をC、水酸化カリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液（0.2モル/l濃度）に浸漬、乾燥したセパレータを用いた電池をD、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムの混合水溶液（0.2モル/l濃度）に浸漬、乾燥したセパレータを用いた電池をEとする。

【0028】 比較例として、セパレータをアルカリ水溶液に浸漬せず、乾燥のみ行なった場合の電池を構成した。この電池をFとする。

【0029】 電池の自己放電試験を次の方法で行なう。すなわち上記の方法で得られた電池について、2mAの定電流で4.2ボルトまで充電し、3ボルトまで放電し、この充電放電を10サイクル行なった後、11サイクル目の充電が終わった後、45℃で4週間貯蔵した。貯蔵後同じ条件で放電した。ここで、自己放電率は次のように定義した。

【0030】 自己放電率＝（10サイクル目の放電電流量－11サイクル目の放電電流量）／10サイクル目の放電電流量  
上記各電池の45℃保存にともなう電池内部抵抗の変化を図1に示す。従来構成の電池Fでは保存直後から急激な電池内部抵抗の増加が認められ、4週間後には40Ω以上になる。一方、本実施例の電池A～Eにおいては、電池内部抵抗の増加は非常に小さいものである。

【0031】 また、（表1）には、各電池の4週間後の自己放電率を示す。

【0032】

【表1】

|          | 電池A  | 電池B  | 電池C  | 電池D  | 電池E  | 電池F  |
|----------|------|------|------|------|------|------|
| 自己放電率(%) | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.05 | 0.09 | 0.33 |

【0033】 電池Fは非常に大きな自己放電率であるが、本実施例の電池A～Eでは良好な自己放電特性を示す。このようにセパレータとしてあらかじめアルカリ水溶液に浸漬し、乾燥したものをを用いることは高温保存にともなう自己放電を抑制する効果があり、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化

リチウムのいずれを用いた場合にも効果がある。さらに、これらの混合水溶液を用いた場合にも同様の効果が認められる。

【0034】（実施例2）セパレータとしてポリエチレン製不織布を用いた。これをあらかじめ、アルカリ金属水酸化物として水酸化リチウムの0.2モル/l濃度の

5

6

水溶液中に30℃にて1時間、浸漬した。その後、取り出し、イオン交換水にて十分に水洗し80℃にて10時間乾燥させた。

【0035】正極活物質としては、(化7)に示す化学式の物質100gを用いた。この活物質に導電剤としてアセチレンブラック3.0gを加え、混合した。

【0036】

【化7】



【0037】この混合物を80℃で10時間乾燥し、その後、結着剤としてのポリ4弗化エチレン樹脂4.0gを混合して正極合剤とした。正極合剤0.1グラムを直径17.5mmに1トン/cm<sup>2</sup>でプレス成型して正極とした。図3において成型した正極1をケース2に置く。

【0038】上記のようにして得られたセパレータ3を正極1の上に置いた。負極として直径17.5mm厚さ0.3mmのリチウム板4を、ポリプロピレン製ガスケット6を付けた封口板5に圧着した。非水電解液として、1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、これをセパレータ3上および負極4上加えた。その後電池を封口した。上記のようにして得られた電池を1とする。

10 \* 【0039】同様の方法により水酸化カリウム水溶液に浸漬、乾燥したセパレータを用いた電池を2、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬、乾燥したセパレータを用いた電池を3、水酸化カリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液(0.2モル/l濃度)に浸漬、乾燥したセパレータを用いた電池を4、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムの混合水溶液(0.2モル/l濃度)に浸漬、乾燥したセパレータを用いた電池を5とする。

【0040】比較例として、セパレータをアルカリ水溶液に浸漬せず、乾燥のみ行なった場合の電池を構成した。この電池を6とする。

【0041】電池の自己放電試験を実施例1と同様な条件で行なった。上記各電池の45℃保存にともなう電池内部抵抗の変化を図2に示す。

【0042】従来構成の電池6では電池内部抵抗の増加が顕著であり、4週間後には40Ω以上になる。一方、本発明の電池1～5においては、電池内部抵抗の増加は非常に小さく、劣化の小さい電池である。

【0043】また、(表2)には、各電池の4週間後の自己放電率を示す。

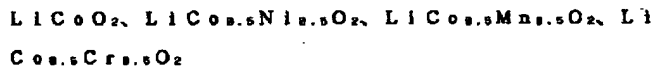
【0044】

【表2】

|          | 電池1  | 電池2  | 電池3  | 電池4  | 電池5  | 電池6  |
|----------|------|------|------|------|------|------|
| 自己放電率(%) | 0.04 | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 0.07 | 0.48 |

【0045】電池6は非常に大きな自己放電率であるが、本実施例の電池1～5では良好な自己放電特性を示す。

【0046】また、正極活物質として(化8)に示す化※



【0048】さらに、上記の実施例ではセパレータとして多孔性ポリプロピレン、ポリエチレン不織布を示したが、多孔性ポリエチレンおよび不織布ポリプロピレンを用いた場合にも同様の効果が有ることは言うまでもない。

【0049】

【発明の効果】以上の実施例の説明で明らかなように本発明の非水電解液二次電池によれば、リチウム、リチウム合金またはリチウム化合物を負極、(化5)に示す化学式で表わされる複合酸化物を活物質とする正極、リチウム塩を含む非水電解液、およびあらかじめアルカリ水

30※学式の物質を用いた場合にも同じ効果が認められた。

【0047】

【化8】

溶液に浸漬し、乾燥したセパレータを用いることにより、自己放電特性が良好な非水電解液二次電池を得ることができ、産業上の意義は大きい。

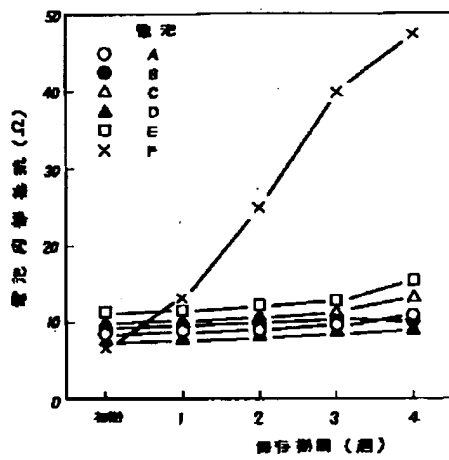
【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の実施例1の正極に(化6)に示す化学式の物質を用いた電池の45℃保存にともなう電池内部抵抗の変化を示したグラフ

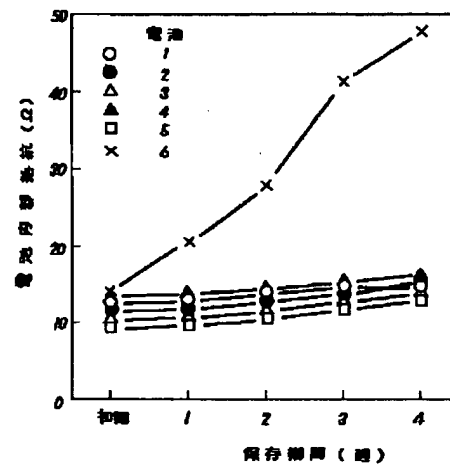
【図2】本発明の実施例2の正極に(化7)に示す化学式の物質を用いた電池の45℃保存にともなう電池内部抵抗の変化を示したグラフ

【図3】本発明の実施例の電池の縦断面図

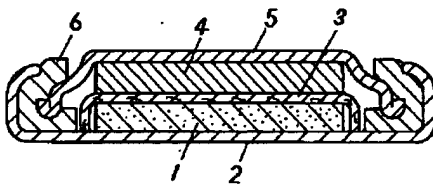
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 豊口 吉徳  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内